

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-378

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月5日

C 09 J 3/14

JDH

7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 接着性樹脂組成物およびそれを用いた積層体

⑯ 特 願 昭61-19112

⑰ 出 願 昭61(1986)1月29日

⑱ 発 明 者 赤 沢 敏 幸 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑲ 発 明 者 岡 谷 卓 司 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

接着性樹脂組成物およびそれを用いた積層体

## 2. 特許請求の範囲

(1)密度が $0.91 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$ のポリエチレン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物をグラフトし、エチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分に対し $0.02 \sim 0.3$ 当量の周期律第

I aもしくはII a族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物を配合するか、または該金属化合物と密度が $0.91 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$ のポリエチレン系重合体を配合した接着性樹脂組成物。

(2)エチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物が無水マレイン酸である特許請求の範囲第1項に記載の接着性樹脂組成物。

(3)金属化合物が周期律第I a族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物である特許請求の範囲第1項もしくは第2項に記載の接着性樹脂組成物。

(4)接着性樹脂組成物が共押し出し用層間接着剤である特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の接着性樹脂組成物。

(5)ガスバリアー性樹脂と疎水性熱可塑性樹脂を密度が $0.91 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$ のポリエチレン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物をグラフトし、エチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分に対し $0.02 \sim 0.3$ 当量の周期律第I aもしくはII a族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物を配合するか、または該金属化合物と密度が $0.91 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$ のポリエチレン系重合体を配合した接着性樹脂組成物を介して積層した積層体。

(6)金属化合物が周期律第I a族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物である特許請求の範囲第5項に記載積層体。

(7)ガスバリアー性樹脂がエチレン成分含有率 $20 \sim 55$ モル%、けん化度 $90\%$ 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂である特許

請求の範囲第5～6項のいずれかに記載の積層体。

(8)疎水性熱可塑性樹脂がポリエチレンである特許請求の範囲第5～7項のいずれかに記載の積層体。

(9)積層体が共押し積層体である特許請求の範囲第5～8項のいずれかに記載の積層体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### A. 産業上の利用分野

本発明は接着性樹脂組成物および該接着性樹脂組成物を介してガスバリアー性樹脂、とくにエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂と疎水性熱可塑性樹脂を積層した積層体に関する。

#### B. 従来技術およびその問題点

近年の食品包装業界の技術革新はめざましい。例えば、衛生性、美しい外観、運搬コストの低減のための軽量化を目的として、ポリエチレン等の疎水性熱可塑性樹脂が食品包装に用いられつつある事は周知の事である。しかしながら、これらのポリエチレン系樹脂は酸素とか、炭酸ガス等のバ

リヤー性が低く、食品、炭酸飲料などの長期保存には適さず、ガラス瓶、金属缶などが多く用いられており、空缶の路上への投げすてによる公害とか、ビンの回収に要するコストなど多くの問題があり、代替包装容器材料の開発がまたれている。

エチレン成分が20～55モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂は溶融成形性があり、透明性が高く、かつガスバリアー性が優れた材料であり、食品容器、包装材料としてすぐれた特性をそなえている。しかしながら他の諸物性、例えば剛性とか、耐湿性などに欠点があり、充分満足すべきものではない。

これに対し、疎水性熱可塑性樹脂、とくにポリエチレン系樹脂は成形性、耐衝撃性と剛性のバランス、衛生性などは優れているが、酸素や炭酸ガスなどのガスバリアーが充分でなく、食品容器、包装材料としての使用に制限がある。

そこでエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂の良好なガスバリアー性とポリエチレン系樹脂などの疎水性熱可塑性樹脂のすぐれた力学特性

を兼ね備えた食品容器、包装材料を得るために、これらの両者の樹脂を積層することが考えられる。しかしながら、これらの樹脂は相互にはほとんど親和性がなく、単なる熱接着によって積層物を得ることは不可能である。

ポリエチレン系樹脂にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分をグラフトすることによって、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂とポリエチレン系樹脂等の疎水性熱可塑性樹脂との組合せにおいて、接着性を有した積層体となすことができる事は良く知られている。しかしながら、上記のポリエチレン系樹脂にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分をグラフトすることによって得た接着性樹脂の工業的応用に当たって多くの課題を有している。その最も大きな例としては成形速度がある。工業的応用に当たって成形速度は製造コストを左右する大きな要因の一つである。即ち基本的能力として良好な接着性能を有してはいても、成形速度を高めると接着性が低下するために、成

形速度を極めて遅くせざるを得ない。そのために製造コストが高くなりすぎ、工業的応用に大きな制限が生じる場合がある。各種成形条件は互に影響を及ぼすために、引取り速度は単独に決定されるものではないが、例えば引取り速度が大きい程、成形速度が早くなり、製造コストの低減がはかれ、工業的応用に大きな意義があるものである。上記のポリエチレン系樹脂にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分をグラフトすることによって得た接着性樹脂においては、押し出された積層樹脂の引取り速度においてしばしば大きな制限が生じる。すなわち、引取り速度が遅い時は充分な接着性を有していても、高速で引取るとしばしば接着性が低下してしまい、工業的応用をする上での大きな障害となっている。

さらに特公昭39-6810には一種以上の $\alpha$ -オレフィンと一個もしくは二個のカルボキシル基を有する一種以上の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン型不飽和カルボン酸とから得られた共重合体に一種以上

の水に溶解し得るイオン性金属化合物を反応させたイオン性共重合体の製造法が公知である。そこでは、好適なベース共重合体は第三の共重合し得るモノエチレン型不飽和単量体を存在させ、または存在させずに、エチレンをモノカルボン酸単量体と直接共重合させたものが好適であると説明している。そして上記ベース共重合体は $\text{Na}^+$ などの金属イオンで酸基の10%以上を中和することにより、ゴム弾性、可撓性、熱安定性、靱性、耐摩耗性等の固体状態における望ましい物理的性質と熔融流動性を合わせ持った物となる事を示し、その優位性を主張している。一方、ベース共重合体は $\alpha$ -オレフィンと酸単量体をポリオレフィンのベースにグラフトさせることにより得ることもできることが開示されているが、この方法はエチレンよりも大きい分子量を有するオレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1等から得られるポリオレフィンを用いる場合に好適であると説明しているものであり、ポリオレフィンとしてポリエチレン系共重合樹脂に好適に適用できるとの開示は

無い。そして当該発明は熔融係数(MI)が0.1~100g/10分の樹脂において上記のごとき物理的性質を改善する物であり、熔融係数(MI)が100g/10分以上の時に始めて接着剤用および積層品用の樹脂となる事が示されている。

しかしながら、一種以上の $\alpha$ -オレフィンと一個もしくは二個のカルボキシル基を有する一種以上の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン型不飽和カルボン酸とから得られた共重合体に、一種以上の水に溶解し得るイオン性金属化合物を反応させたイオン性共重合体は、カルボキシル基が主鎖中にあるためか、ガスバリアー性樹脂に対してほとんど接着性を示さないものである。またプロピレン、ブテン-1等から得られるポリオレフィンをベース共重合体とし、酸単量体をグラフトし、かつ金属イオンで中和された樹脂はポリエチレンに対し全く接着性を示さないものである。更に、MIが100g/10分以上の時は、MIが大き過ぎる為に成形が出来ない等の難点がある。このため実質的に有用な

接着性樹脂とは成り得ないものである。

#### C. 本発明が解決しようとする問題点

このような実情に鑑み、本発明者等は工業的共押し出し時の接着性樹脂の必要特性の考察に基づき、接着性樹脂の諸物性と共押し出し接着性、成型性との関係を鋭意検討し、工業的に高速で共押出成形を行ない、高速で引取った時にも充分な接着性を有する接着性樹脂組成物を得、さらにそれを用いて良好な外観を有する積層体を得んとするものである。

#### D. 問題を解決するための手段

本発明は工業的共押出時の接着性樹脂の必要特性の考察に基づき、接着性樹脂の諸物性と共押し出し接着性、成型性との関係を鋭意検討し、その結果、特定の密度を持つポリエチレン系重合体に特定化合物をグラフトせしめ、しかるのち特定の金属化合物を特定範囲だけ含有せしめた接着性樹脂組成物を用いる時は、工業的に高速で共押出成形を行ない高速で引取った時にも良好な外観の積層体が十分な接着性をもって得られる事を見出し、

本発明に至ったものである。

すなわち本発明は、密度が0.91~0.86g/cm<sup>3</sup>のポリエチレン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物をグラフトし、エチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分に対し0.02~0.3当量の周期律第ⅠaもしくはⅡa族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物を配合するか、または該金属化合物と密度が0.91~0.86g/cm<sup>3</sup>のポリエチレン系重合体を配合した接着性樹脂組成物および該接着性樹脂組成物を介して積層した積層体である。

#### E. 発明の効果

本発明の接着性樹脂組成物は、特定の密度を有する変性ポリエチレン系樹脂を用いる事により、共押出接着性樹脂に要求される接着性と高速成形性の両方の性能を満足せしめたものである。また得られた積層体は外観が優れるのみならず、優れた力学特性とガスバリアー性をあわせもち、食品容器、包装材料として極めて有用である。

本発明において最も重要なことは密度が特定範囲にあることである。密度が $0.91 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$ のポリエチレン系共重合体にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物をグラフトする事により、高速での押し出し成形が可能な接着性樹脂が得られた。その理由は必ずしも明確ではないが、樹脂の結晶性が関与しているのではないかと考えられるが、酢酸ビニルとかアクリル酸エチルさらにはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等の $\alpha$ -オレフィンとエチレンに共重合せしめて結晶性を制御することにより得られた所の密度が $0.93 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の共重合体では本発明の効果は享受できないものであり、この事はポリエチレン系樹脂にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分をグラフト重合することによってエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂とポリエチレン系樹脂等の疎水性熱可塑性樹脂との組合せにおいて接着性を有した積層体となすことができるとい

う当該業界でよく知られた事など、従来技術からの類推からだけでは本発明に至ることは困難なものであり、まことに驚くべきである。

次に重要なことはグラフトしたエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分に対し $0.02 \sim 0.3$ 当量の周期律第IaもしくはIIa族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物を配合する事により、苛酷な成形条件下にあっても、安定な成形が可能となった事である。その理由は明確ではないが、周期律表第IaもしくはIIa族の金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物を特定範囲だけ配合する事により、共押し出し成型工程において、特に溶融時における接着性樹脂組成物層と疎水性熱可塑性樹脂層の界面および／もしくは接着性樹脂組成物層とガスバリアー性樹脂層の界面での界面化学的相互作用、化学反応等が関係しているのではないかと考えられる。金属イオンにより固体状態を改善するという前述の記述からは全く予想だにできないことで、まさに驚くべきである。

#### F. 本発明のより詳細な説明

本発明の最大の特徴は密度が $0.91 \sim 0.86 \text{ g/cm}^3$ のポリエチレン系重合体をベースとして用いることである。密度が $0.91 \text{ g/cm}^3$ を超えて大きなものであると本発明の効果である高速成形時の接着性が充分でなく、密度が $0.86 \text{ g/cm}^3$ 未満のポリエチレン系重合体は製造工程通過性が充分でなく、工業的に安定な供給が出来ていないので好適でない。本発明の効果をより好適に享受するには密度が $0.905 \sim 0.87 \text{ g/cm}^3$ のポリエチレン系重合体をベースとするのがのぞましい。このようなポリエチレン系重合体の製造方法に制限はないが、例えばチーグラ-型の触媒をもちいて、重合温度 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ でエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合する方法がある。 $\alpha$ -オレフィンとしては炭素数3~8の物が用いられ、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等がある。共重合の割合は $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、7~30モル%で用

いられる事が多い。さらに第三モノマーとしてブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネンおよびジシクロペンタジエンなどの各種ジエン類を加えて共重合することも出来る。また市販されているものとしては、例えば三井石油化学社から上市されているタフマーA-4085、タフマーA-4090、タフマーP-0180、タフマーP-0480とか日本ユニカー社から上市されているフレックスレジンDFDA-1137NT7、フレックスレジンDFDA-1138NTなどがある。

グラフトに用いられるエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物としてはマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物等があるが、中でも無水マレイン酸が好適である。グラフトに際してはエチレン、スチレン、酢酸ビニル、ビニルエーテル等の共単量体

と同時に共グラフトする事ができる。グラフト量は0.001~6重量%で良いが、中でも0.01~5重量%が接着性、成形性の面で更に好適である。

グラフトの方法に特に制限は無いが、ポリエチレン系共重合体にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物と、ジベンゾイルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーベンゾエイト、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物とを共存させて、両者に化学的結合が生じるように加熱反応させる方法があげられる。反応は例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、クメン等の溶媒の存在下もしくは無存在下に100~240℃の温度で行なう事ができるが、トルエンとかキシレン等の溶媒の存在下に110~200℃で行なうほうが均一な製品が得られるのでより好適である。

本発明を実施するにあたっては、上記により得

られたグラフト共重合体にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分に対し0.02~0.3当量の周期律第ⅠaもしくはⅡa族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物を配合することが必要である。このような金属化合物を配合することにより、成形機の各部の温度条件の設定可能範囲が広くできるとか、成形機内の滞留部での樹脂変質を防止できるなど、共押出し成形性が極めて良好なものとなる。このとき金属化合物の添加量が0.02当量未満であるとその効果は顕著でない。また0.3当量を超えて多く添加すると接着性樹脂が着色するとか、流動性が悪くなり、成形材料としては適当でない。周期律第ⅠaもしくはⅡa族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物としては、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどがあるが、中でも炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の周期律第Ⅰ

a族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物が好適に用いられるが、とりわけ水酸化ナトリウムが好適に用いられる。この傾向はガスバリアー性樹脂がエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂の時に現れ易い。

本発明において密度0.91~0.86 g/cm<sup>3</sup>のポリエチレン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物をグラフトした共重合体にエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物成分に対し0.02~0.3当量の金属水酸化物もしくは塩からなる金属化合物を配合した変性共重合体はそれだけで十分な性能を有し工業的に使用出来るが、必要に応じて密度0.91~0.86 g/cm<sup>3</sup>のエチレン系重合体とブレンドして用いることができる。その場合該変性共重合体とポリエチレン系重合体との配合割合は該変性共重合体とポリエチレン系重合体との特性にもよるが、1:99でよいが、2:98~40:60更には5:95~30:70が製造価格、成形性の面でより好適な場

合が多い。

本発明の接着性樹脂組成物にたいしては熱可塑性樹脂に慣用される他の添加剤を配合することができる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、充填剤を挙げる事ができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次の様なものが挙げられる。酸化防止剤：2,5-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-*tert*-ブチルフェノール)等。紫外線吸収剤：エチル-2-シアノ-3,3-ジフェ

ニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヒープチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等。可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノラルミテート、硫酸化オレイン酸、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等。充填剤：グラスファイバー、アスベスト、マイカ、バラストナイト等。

本発明に使用される密度0.91~0.86g

フィン、N-ビニルピロリドン等の第三成分をエチレンおよび酢酸ビニルとともに共重合し、けん化して得られる変性樹脂についても溶融成形性があり、ガスバリアー性樹脂としての諸物性を害しない範囲のものであれば本発明の効果を享受することができる。

疎水性熱可塑性樹脂としては加熱溶融成形可能な樹脂ならばいずれも使用できるが、好適にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、飽和ポリエステル、ポリカーボネート、塩化ビニル、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂等があるが、中でもポリエチレンがさらに好適に用いられる。

ポリエチレンとしては例えば下記のものがある。

I 高圧法ポリエチレン：1000気圧以上の高圧下でラジカル開始剤の存在下に重合された樹脂

II 中圧法ポリエチレン：Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の様な触

媒/cm<sup>3</sup>のポリエチレン系重合体にグラフトするエチレン性不飽和カルボン酸もしくは該カルボン酸無水物およびその含有率、周期律第IIaもしくはIIb族金属の水酸化物もしくは塩からなる金属化合物およびその含有率に関して一種であっても二種以上の混合であっても良い。

本発明の組成物を得るための各成分の配合手段としては、リボンブレンダー、高速ミキサー、ニーダー、ミキシングロール、パンバリーミキサー、押し出し機等が例示される。

次に本発明の積層体において用いられるガスバリアー性樹脂としてはエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂、6ナイロン、6-6ナイロン、6-12ナイロン等のポリアミド樹脂等があるが、中でもエチレン成分含有率20~55モル%、けん化度9.0%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂が好適に用いられる。さらにホウ酸、ホウ砂等のホウ素化合物で処理した該エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂、ケイ素含有オレフィン性不飽和単量体、α-オレ

フィン、N-ビニルピロリドン等の第三成分をエチレンおよび酢酸ビニルとともに共重合し、けん化して得られる変性樹脂についても溶融成形性があり、ガスバリアー性樹脂としての諸物性を害しない範囲のものであれば本発明の効果を享受することができる。

III 低圧法ポリエチレン：トリエチルアルミニウムと四塩化チタンを組合せた触媒を用い、0~7気圧、60~80℃で重合された樹脂

IV LLDPE：溶液重合法あるいは気相流動層型重合法によりα-オレフィンを共重合した樹脂

本発明でガスバリアー性樹脂と疎水性熱可塑性樹脂を接着性樹脂組成物を介して積層した積層体の構成としては、A/B/Cの三種三層の構成A/B/C/B/A、C/B/A/B/C、A/B/C/B/A'、C/B/A/B/C'（但しA、A'はガスバリアー性樹脂、Bは接着性樹脂組成物、C、C'は疎水性熱可塑性樹脂）の対称もしくは非対称の三種五層の構成とか、更にA、B、Cのそれぞれを多層にして多種多層の構成がある。積層体を得る方法としては、ダイ内ラミネート法、ダイ外ラミネート法プレスによる熱圧着等の方法があるが、ダイ内ラミネート法におい

て最も好適に適用できる。またTダイ法、リングダイ法による押し出し成形法において最も好適に適用できるものであるが、さらにダイレクトブロー成形法、インジェクションブロー成形法等にも好適に適用できる。この様にして得られた積層体はすぐれたガスバリアー性とすぐれた力学特性をあわせて持ち、食品容器（カップ、ボトル）、包装材料として有用な物である。さらにこの様にして得られた積層体は一軸あるいは二軸延伸、深絞り、ブロー成形等の工程を経る事によってより有用な物とする事ができる。また本発明で得られた積層体を更に合成樹脂フィルム、金属、紙等とラミネートすることも出来る。

以下、実施例をもって更に詳しく本発明を説明する。

#### G. 実施例

##### 実施例1～4

タフマーA-4085（密度が $0.88\text{ g/cm}^3$ 、MI（190℃、2160g）が3.6g/10分のポリエチレン系樹脂、三井石油化学

脂ブレンド組成物を得た。

酢酸ビニル成分の含有率が67モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル成分の99.6%をけん化する事によって得た $[\eta] = 1.11$ （フェノール/水=85/15混合溶液中、30℃、 $\text{dl/g}$ ）のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂をガスバリアー性樹脂とし、ミラソン27（低密度ポリエチレン、MI=2.0g/10分、三井石油化学社製）を疎水性熱化塑性樹脂としてつぎのような方法で積層体を得た。

内径120mmφの押し出し機I、内径60mmφの押し出し機II、内径90mmφの押し出し機IIIを備え、押し出し機I、IIにあっては熔融材料が各々二層に分岐後、押し出し機IIIより熔融押し出しされた樹脂層に押し出し機IIよりの樹脂、押し出し機Iよりの樹脂と順次合流されるタイプのフィードブロック式の三種五層共押し出し装置を用い、押し出し機Iには（C）疎水性熱化塑性樹脂を、押し出し機IIには（B）接着性樹脂組成

物（社製）100重量部及び無水マレイン酸12重量部を精製トルエン720重量部に溶解し、180℃に保った。この溶液に攪拌下にクメンヒドロパーオキシド1.3重量部を溶解した精製トルエン溶液100重量部を2.0時間で連続的に添加した。添加終了後も引続き30分の後反応をおこなった。冷却後大量のアセトン中に反応液を投入してポリマーを析出させた。得られたポリマーを精製トルエンを溶剤とし、アセトンを非溶剤として再沈精製を行なった。このものは無水マレイン酸成分を2.1重量%含有していた。

このようにして得られたポリマーに所定量の水酸化ナトリウム（NaOH）を含有する水溶液を均一に添加し、一部乾燥後に、ベントつき押し出し機で減圧下に揮発物を追い出しながら熔融混練ペレット化し、変性共重合体からなる接着性樹脂組成物を得た。

上記に得た接着性樹脂組成物の所定量を上記のタフマーA-4085とドライブレンドし、次いで押し出し機で熔融混練ペレット化し、接着性樹

物を、押し出し機IIIには（A）ガスバリアー性樹脂を供給し、ダイ温度220℃、引取り速度25m/分で共押し出しを行ないC/B/A/B/C（ $30\mu/6\mu/15\mu/6\mu/30\mu$ ）の三種五層のフィルムを作成し、外観及び剥離強度を測定した。

グラフトした無水マレイン酸に対してNaOHを0.05当量添加した実施例1および実施例2は良好な外観の成形物が得られ、また充分な接着力を有していた。またNaOHを0.1当量添加した実施例3および実施例4は極めて良好な外観の成形物が充分な接着力で得られた。なおブレンド組成物中の変性共重合接着性樹脂組成物含有率が20%であっても変性共重合接着性樹脂単独の時とくらべて剥離強度が殆ど低下しない。結果は第1表にあわせて示す。

##### 比較例1～4

タフマーA-4085にかえてミラソン12（密度 $=0.927\text{ g/cm}^3$ 、MI=3.0、三井石油化学社製）を用いる以外は実施例1～4と

同様にして共押し出し成形を実施した。得られた成形物は良好な外観であったが、接着力が極めて弱く容易に剥離し、商品価値の乏しいものであった。結果は第1表にあわせて示す。

#### 比較例5～8

NaOHの添加量を変更する以外は実施例1～4と同様にした。NaOHを添加しない比較例5および比較例6は成形物の表面には凸凹が数多く出来ており、さらに厚みが不均一であるためか接着力の値もばらついており、商品価値の乏しいものであった。NaOHを1.0当量添加すると金属変性共重合体が褐色に着色し(比較例7)該金属変性共重合体樹脂とタフマーA-4085のブレンド組成物は均一な混合が不可能であり、多くの褐色のブツがあるだけでなく、全体に着色しており(比較例8)商品価値の乏しいものであり、共押し出し成形は実施しなかった。結果は第1表にあわせて示す。

#### 比較例9

(B) 接着性樹脂層にタフマーA-4085を

99.5%をけん化する事によって得た $[\eta] = 0.96$  (フェノール/水=85/15混合溶液中、30℃、 $dl/g$ )のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂を(A)ガスバリアー性樹脂とし、ミラソン151(低密度ポリエチレン、 $MI=2.0$ 、三井石油化学社製)を(C)疎水性熱可塑性樹脂とする。

内径60mmφの押し出し機I、内径40mmφの押し出し機II、内径90mmφの押し出し機IIIを備え、各押し出し機からの熔融材料がひとつのダイ内で各々のマニホールによって広げられた後、当該ダイ内で合流し多層化されるタイプのフラットダイ式の三層共押し出し装置を用い、押し出し機Iには(C)疎水性熱可塑性樹脂を、押し出し機IIには(B)接着性樹脂組成物を、押し出し機IIIには(A)ガスバリアー性樹脂を供給し、ダイ温度220℃、引取り速度20m/分で共押し出しを行ないC/B/A(50 $\mu$ /8 $\mu$ /15 $\mu$ )の三層構成のフィルムを作成した。得られたフィルムは良好な外観であり、剥離強度を測

用いる以外は、実施例1と同様にして成形を行ない、積層フィルムを得た。該積層フィルムの外観は良好であったが、接着力が極めて低く、容易に剥離し、商品価値の乏しいものであった。

#### 実施例5～6

タフマーA-4085にかえてフレックスレジンDFDA-1138NT(密度=0.90g/cm<sup>3</sup>、 $MI=0.4$ g/10分、日本ユニカー社製)を用い、無水マレイン酸およびクメンヒドロパーオキシドの使用量を変更し、かつNaOHにかえて炭酸カリウム( $K_2CO_3$ )を0.14当量用いる以外は実施例1～4の方法になぞらえて無水マレイン酸成分を2.4%含有する接着性樹脂組成物を得た。

上記に得た接着性樹脂組成物とタフマーP-0180(密度=0.88g/cm<sup>3</sup>、 $MI=4.5$ 、三井石油化学社製)と10:90にドライブレンドし、(B)層樹脂とした。

酢酸ビニル成分の含有率が56モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル成分の

定したところいずれも十分な接着力であった。結果は第2表にあわせて示す。

#### 比較例10～11

フレックスレジンDFDA-1138NTに代えてウルトゼックス3055R(LLDPE、密度=0.935g/cm<sup>3</sup>、三井石油化学社製)を、タフマーP-0180に代えてウルトゼックス2020L(LLDPE、密度=0.920g/cm<sup>3</sup>、三井石油化学社製)を用いる以外は実施例5～6と同様にした。得られた成形物は良好な外観であったが、接着力が極めて弱く、容易に剥離し、商品価値の乏しいものであった。結果は第2表にあわせて示す。

#### 比較例12

フレックスレジンDFDA-1138NTとタフマーP-0180の10:90の混合物を接着性樹脂とする以外は実施例7と同様にして成形を行ない積層フィルムを得た。該積層フィルムの外観は良好であったが、接着力が極めて低く、容易に剥離し、商品価値の乏しいものであった。結果

は第2表にあわせて示す。

以下余白

第1表

	NaOH添加量 当量	ブレンド組成物中の変性共重合 接着性樹脂組成物含有率 重量%	積層フィルム	
			外観	剥離強度 <sup>1)</sup> (kg/cm)
実施例1	0.05	100	良好	0.2
実施例2	0.05	20	良好	0.3
実施例3	0.1	100	極めて良好	0.3
実施例4	0.1	20	極めて良好	0.3
比較例1	0.05	100	良好	0.08
比較例2	0.05	20	良好	0.06
比較例3	0.1	100	良好	0.07
比較例4	0.1	20	良好	0.05
比較例5	0	100	凸凹多し	0.1~0.2
比較例6	0	20	凸凹多し	0.1~0.2
比較例7	1.0	100	樹脂の着色が甚だしいので成形は実施せず	
比較例8	1.0	20	樹脂の着色が甚だしいので成形は実施せず	

1) 剥離強度: フィルムの中央部を測定した。  
T 剥離: 20mm/分, 20℃, 65%Rh

第2表

	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 添加量 当量	ブレンド組成物中の変性共重合 接着性樹脂組成物含有率 重量%	積層フィルム	
			外観	剥離強度 <sup>1)</sup> (kg/cm)
実施例5	0.14	100	良好	0.3
実施例6	0.14	10	良好	0.2
比較例10	0.14	100	良好	0.01
比較例11	0.14	10	良好	0.01

1) 剥離強度: シートの中央部をななれ方向に測定した。

T 剥離, 20mm/分, 20℃, 65%Rh